

플라즈마를 이용한 유기 실리콘 박막의 합성과 그특성에 관한연구

○ 김인성, 강동필, 한동희, 윤문수, \* 전기연구소, 박상현, 경남대학교

A study on the formation and properties of silicone thin film by the plasma polymerization.

I.S. Kim, D.P. Kang, D.H. Han, M.S. Yun, K.E.R.I. S.H. Park, Kyung Nam Univ.

ABSTRACT

In the study, samples were made on the electrode in internal glass bell jar by the radio frequency discharge polymerization. The polymerization rate of samples was observed as a function of r.f. discharge power. The characteristics of polymers obtained from TMDSO and HMDSO were analyzed by FT-IR and TGA, and their electrical properties were examined on insulation resistivity, breakdown voltage, dielectric constant, and tanδ.

- (1) There was no difference between PPTMDSO and PPHMDSO in a polymerization rate and thermal and electrical properties.
(2) The growing rates of thin film with discharge powers were from 0.42µm/h to 1.2µm/h.
(3) According to IR spectra analysis, discharge power did not effect polymer structure due to polymerization mechanism and effected only polymerization rate.
(4) PPTMDSO and PPHMDSO were thermally resistive polymers which did not decompose to 300°C.

1. 서 론

플라즈마법으로 중합하여 소개되거나 응용되고 있는 유기박막은 PPMA, PPS, PPVA, PPE 등과 같은 hydrocarbons 탄화물을 대상으로 한것이 대부분이다.

플라즈마법으로 중합한 실리콘 유기박막은

본자내 주사술이 Si-O-Si인 무기결합으로 되어있기 때문에 내열성, 내후성, 내약품성 등이 좋고 유전율과 유전정접이 낮을 뿐만 아니라 온도나 주파수 변화에 따른 여러가지 물성치들의 변화가 적어 광학보호막, semiconductor device, biomedical 분야등에 응용되고 있다.[1, 2]

본 연구에서는 Silicone monomer(tetramethyldisiloxane [(CH3)2SiH]2O, hexamethyldisiloxane [(CH3)3SiOSi(CH3)3])를 플라즈마 중합하였고 박막의 물성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험장지

플라즈마 중합장지는 전극의 구조와 반응관에 따라 외부전극 방식과 내부전극 방식이 있는데 monomer의 종류, 전극의 위치, 모양에 따라서 장.단 점이 있다.[3] 본 실험에서는 전극을 그림 2-1(a)와 같이 반응관(glass bell jar) 내부에 용량결합형으로 설치했으며 하부전극을 기판 holder로 사용하였다. 고주파 전원은 13.56MHZ 250W(일본 SANCO 社), monomer와 Ar gas 유량은 flowmeter kit(미국, Fisher), 진공 gauge는 Thermocouple 507(영국 Edward)을 사용하였다. Monomer는 vessel에서 Vapor 되어 반응관내로 유입되도록 했으며 전체의 실험장지를 그림 2-1(b)에 나타내었다.

2-2. 플라즈마 중합

기판은 IR 분광분석을 위해 kBr single crystal

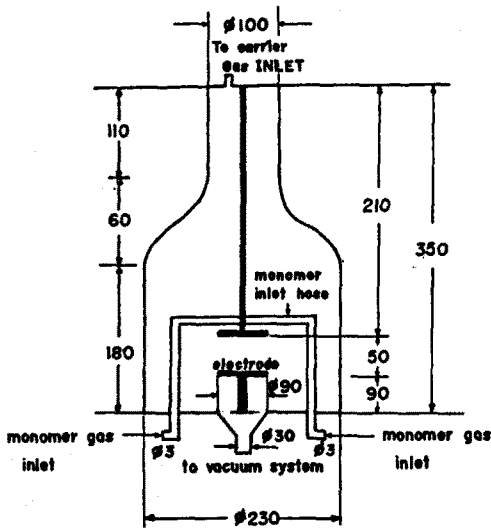


그림 2-1 (a) 반응관  
Fig. 2-1 (a) Reaction chamber

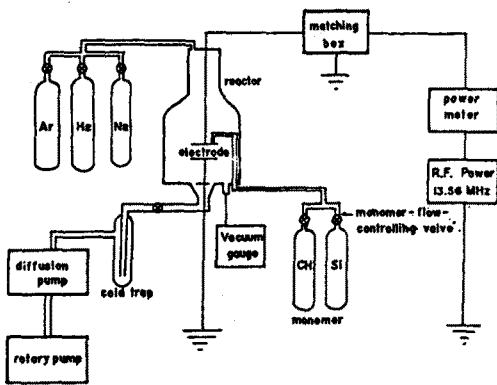
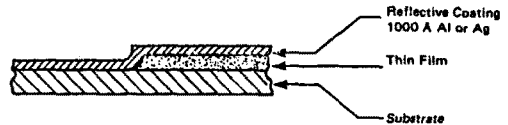


그림 2-1 (b) 플라즈마 중합장치  
Fig. 2-1 (b) Schematic presentation of plasma polymerization system

과 microscope slides 2개(Al 전극이 증착된 것, powder 수집 및 분석용)를 준비하여 반응관의 하부 전극위에 놓았다. Rotary 및 diffusion pump로서 반응관의 압력을  $3 \times 10^{-6}$  torr 까지 빼기 한후 고순도 Ar gas(5N)를 주입하여 0.5torr로 유지하면서 vessel valve를 열고 방전을 시작하였다. Monomer로는 TMDSO(tetramethyldisiloxane)와 HMDSO(Hexamethyldisiloxane) (Aldrich 99.9%)를 사용하였다. Ar 유입량은 152(STP cc/min)이고 monomer는 18분은 3cc를 공급하였다. 방전시간은 20분으로 고정하고, 두 monomer에 대해 방전전력을 20W에서 250W까지 변화시키면서 중합하였다.

### 2-3. 고분자 박막의 두께 측정

중합된 박막의 두께를 측정하는 것은 박막의 생성속도에 관계가 있다. 두께 측정을 위하여 박막의 한 부분에 아래그림과 같이 고순도 Al로 증착한 후 interferometer를 사용하여 측정하고 3군데 값을 산술평균하여 계산하였다.



### 2-4. 박막의 분석

KBr plate 위에 전술한 2-2의 방법으로 중합된 박막 시편을 본말로 얻어진 경우는 KBr powder와 혼합하여 pellet 형태로 만들어 측정하였다.

TMDSO와 HMDSO의 80W 조건에서 중합된 시편들에 대하여 40°C에서 800°C까지 20°C/min으로 승온시키면서 중량변화를 측정 하였으며 TGA 열분석기는 eneral V 4.1C Oupont 2000를 사용하였다.

### 2-5. 절연특성

두 Silicone monomer로 부터 중합한 시편의 하부와 상부에 각각 Al로서 sandwich type의 전극을 증착한 후 lead 선을 내어 전압을 인가하고 고감도 전류계(TOA electric Ltd.,  $\pm 0.1 \mu\text{A}$ ) 누설전류를 측정하여 Volume resistivity를 계산하였다. 유전특성은 L.C.R. meter (Helett packard 社 4194A Impedance/Gain phase analyzer)를 사용하여 주파수 1kHz - 1MHz 까지 변화시켜 가면서 병렬정전용량(p와 dissipation factor  $\tan \delta$ )을 측정하였으며 절연 파괴는 pulse 전원 (pulse 폭 0.2~1000 $\mu\text{s}$ )을 사용하여 관봉파괴 실험 원칙으로 계산하였다. 기기는 최대출력전압 400kV(ev/1000), 허용전류 0.5A인 peec, Model No. 2741 (USA)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 박막의 생성속도

플라즈마 중합한 organosilicone film의 두께를 측정하여 방전전력의 변화에 따라 그림 3-1에 나타내었다. PPHMDSO의 경우 방전전력 20W에서

0.42 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 생성속도를 보이면서 80W까지 거의 일정하게 증가하였다. 80W에서 100W 사이에 급격하게 감소하였으며 그 이후 250W 까지 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 250W 부근에서는 다량의 흰색 powder가 생성되었으며 PPHMDSO의 80W에서 성장율이 PPTMDSO에서는 150W에서 나타남을 알 수 있다.

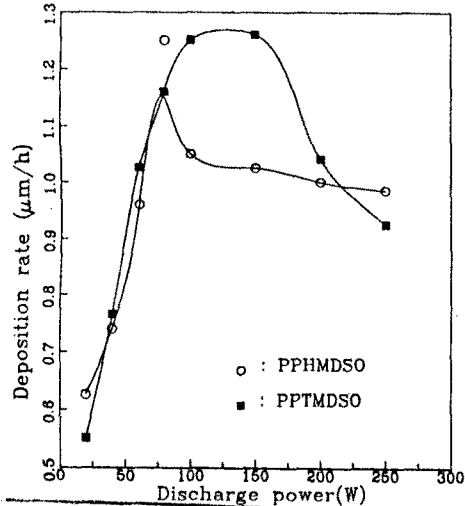
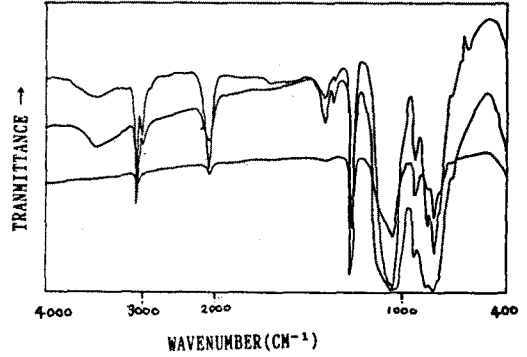


그림 3-1 방전 전력에 따른 박막 성장율  
Fig. 3-1 Distribution of polymer deposite rate as a discharge power trans.

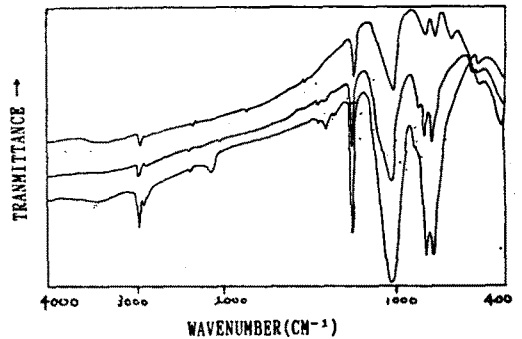
3-2. 박막의 분석

방전전력에 따른 IR 분석결과 PPTMDSO 그림 3-2(a) PPHMDSO는 그림 3-2(b)에서 볼 수 있듯이 transmittance peak가 1040 $\text{cm}^{-1}$ (Si-O-Si), 835 $\text{cm}^{-1}$ (CH<sub>3</sub>), 1250 $\text{cm}^{-1}$ (CH<sub>2</sub>)에 나타났으며 플라즈마 중합의 특징으로 볼 수 있는 2980 $\text{cm}^{-1}$ (CH<sub>2</sub>)의 peak로 미세하게 나타났다. 열중량 분석의 경우는 모두 300 $^{\circ}\text{C}$  부터 중량감소가 나타나고 있다.(그림 3-3) 두 monomer의 구조로 부터 어느정도 예상되는 것이지만 유기성분이 전혀 남아있지 못하는 700 $^{\circ}\text{C}$  이상의 잔존중량 %는 PPHMDSO가 PPTMDSO 보다 약간 낮다. 역으로 HMDSO의 중합막은 유기성분이 TMDSO의 박막보다 많다는 것을 의미하는데 전자의 경우 300 $^{\circ}\text{C}$  이하에서 약간의 중량감소의 수반을 유기성분이 많을것일수록 열안정도가 좋지 않다는 일반적인 경향과 일치하는 것이다.

Powder 시편의 경우 박막시편보다 유기성분 함량이 크게 적음을 알 수 있고 따라서 열에 강한 Si-O-Si의 결합을 통한 높은 가교밀도 때문에 370 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 분해가 시작됨을 알 수 있다. 또한 박막과 powder의 SEM 사진은 그림 3-4에 나타내었다.



(a) PPTMDSO



(b) PPHMDSO

그림 3-2 플라즈마 중합박막의 IR 스펙트럼  
Fig.3-2 IR spectra of polymer prepared from plasma polymerization

3-3. 전기적 특성

(1) 절연저항

고주파 방전전력에 따른 PPTMDSO, PPHMDSO의 체적저항과 절연파괴 값을 표 3-1에 나타내었다. 저항이나 파괴값이 일정하게 증가 또는 감소하는 경향을 보이지는 않으나 고주파 방전전력 80W 부근의 V<sub>bd</sub> 값이 다른 값보다 높음을 알 수 있다. 최적저항 경우는 60W, 80W, 100W의 값이 양호하나 20W나 250W 값과 어떤 상관관계로 찾아보기 어려울 것으로 생각되며 수천 A의 박막에서 bulk내의 silicone이나

표 3-1 중합박막의 체적저항과 절연파괴값  
Table 3-1 Volume resistivity and Break Voltage of polymer prepared from PPTMDSO and PPHMDSO by plasma discharge

Discharge Power (W)	Volume resistivity (Ohm-cm)		Break Voltage (MV/cm)	
	TMDSO	HMDSO	TMDSO	HMDSO
20	$5.4 \times 10^{13}$	$8.5 \times 10^{13}$	7.9	4.8
40	$6.3 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{12}$	8.5	—
60	$7.2 \times 10^{14}$	$1.2 \times 10^{14}$	5.0	7.2
80	$7.5 \times 10^{13}$	$7.3 \times 10^{13}$	9.5	8.1
100	—	$3.2 \times 10^{14}$	8.2	7.1
150	$1.3 \times 10^{11}$	$5.7 \times 10^{14}$	7.3	4.0
200	$1.9 \times 10^{14}$	$2.8 \times 10^{11}$	4.6	7.1
250	$1.2 \times 10^{10}$	—	4.9	5.4

hydrocarbon이 이루는 본자의 구조 변화가 저항값에 order 차이를 내는데로 미약할 것으로 사료되며 화학 중합한 실리콘 Vanish에 비교하면 절연파괴 값은 좀 높고 저항값은 비슷하게 나타난다.

(2) 유전특성

주파수 1KHZ에서 1MHZ 범위의 PPTMDSO와 PPHMDSO에 대한 비유전율 및 유전정점  $\tan \delta$ 의 특성을 그림 3-5, 그림 3-6에 도시하였다. 화학적으로 중합한 가교 실리콘 polymer인 Vanish에 비교해서 비유전율은 일부 비슷하나 손실값은 더 큼을 알 수 있다.

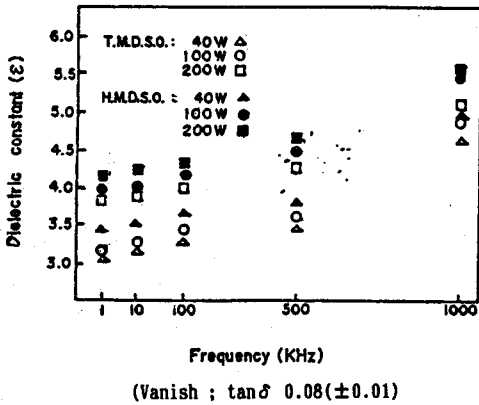


그림 3-5 PPHMDSO와 PPTMDSO의 비유전율  
Fig. 3-5 Dielectric constant of PPHMDSO and PPTMDSO

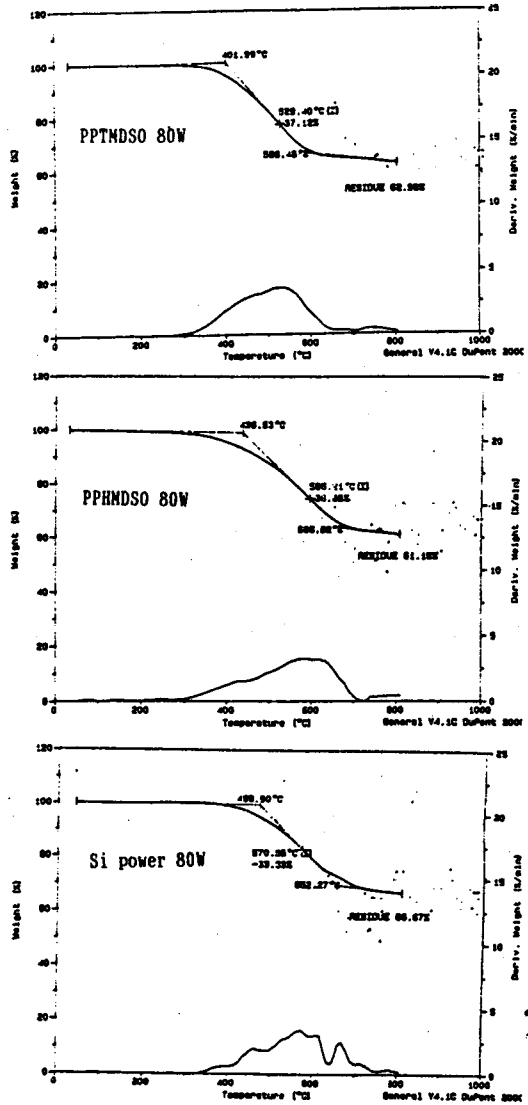


그림 3-3 플라즈마 중합한 TMDSO와 HMDSO, 본말의 열중량 분석  
Fig.3-3 Thermogravimetric curves of polymers prepared from TMDSO and HMDSO by plasma polymerization

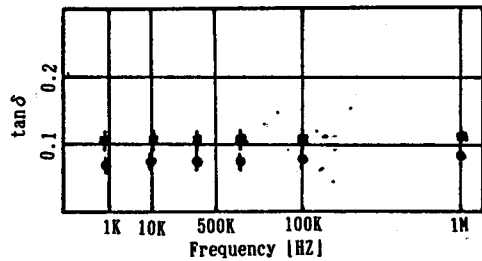


그림 3-6 PPHMDSO와 PPTMDSO의 유전손실  
Fig.3-6 Dissipation factor of PPHMDSO and PPTMDSO

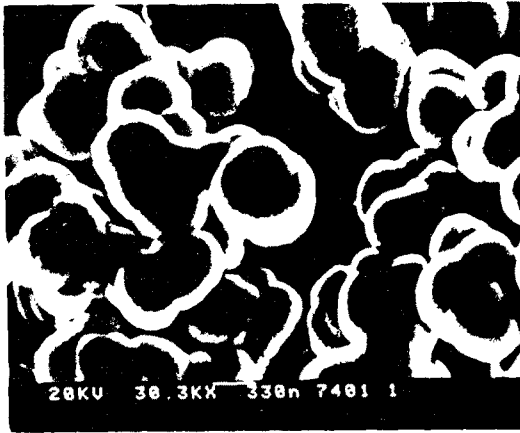


그림 3-4 플라즈마 중합한 본말의 전자

Fig.3-4 SEM photographic of silicone powder from TMDSO and HMDSO by plasma polymerization

#### 4. 결 론

TMDSO와 HMDSO를 반응관 압력 0.5torr, 방전전력 20W에서 250W, Carrier gas 유량 152(STP cc/min), 방전시간 18분, monomer 3cc로 플라즈마 중합하여 형성된 박막의 특성을 조사해 본 결과 다음과 같다.

(1) PPTMDSO와 PPHMDSO 즉  $\text{Si-H}$ 와  $\text{Si-Me}$ 에 의한 것은 IR, TGA, 성장속도, 열적특성, 전기적 특성을 분석 측정한 결과 큰 차이가 없었다.

(2) 방전전력 변화에 따른 박막의 성장속도는 약  $0.42\mu\text{m/h} \sim 1.2\mu\text{m/h}$

(3) IR 흡수는  $835\text{cm}^{-1}$ ,  $1040\text{cm}^{-1}$ ,  $1250\text{cm}^{-1}$ ,  $2960\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어나 방전전력 변화에도 구조에는 변화가 없음을 알 수 있었다.

(4)  $300^\circ\text{C}$  까지 중량감소가 일어나지 않고  $800^\circ\text{C}$  에서도 잔류량이 60% 이상으로 내열성이 우수하다.

#### ※ 참고문헌

1. Gazicki, M. and Yasuda, H. (1983). Electrical properties of plasma-polymerized thin organic films. Plasma Chem. Plasma Process. 3,279-327.
2. Tkachuk, B. V., Kolotyarkin, V. M., and Kirei, G.C.(1968). Thermal degradation of polymer films of methylsiloxanes. Polym. Sci. USSR 10, 683-691
3. 長田義人 外, "플라즈마重合", 東京化學同人, 1986.